

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-052716

(43)Date of publication of application : 25.02.1994

(51)Int.Cl.

H01B 3/00
C08K 3/20
C08K 9/06
C08L 9/00
C08L 71/12
C08L 71/12
H05K 1/03

(21)Application number : 04-201584

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS
LTD

(22)Date of filing : 28.07.1992

(72)Inventor : NOZUE AKIYOSHI
TSUZAKI MICHIMASA
YAMAKAWA SEISHIRO

(54) COMPLEX DIELECTRIC AND SUBSTRATE FOR CIRCUIT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a complex dielectric combining a high dielectric constant and a low dielectric loss while having a good damp-proof property to a dielectric characteristic and various good physical properties such as heat resistance size stability and having sufficient interface adhesive strength between resin and inorganic dielectric particles.

CONSTITUTION: In a complex dielectric, in which inorganic particles are dispersed in resin, that consisting of polyphenylene oxide and a cross-linkage polymer and/or a polyphenylene oxide group composite containing a cross-linkage monomer is used as resin. As inorganic dielectric particles, particles subjected to surface treatment by means of an amino group silane coupling agent and/or acryl group silane coupling agent are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-52716

(43) 公開日 平成6年(1994)2月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/00	A	9059-5G		
C 0 8 K 3/20		7242-4 J		
9/06		7242-4 J		
C 0 8 L 9/00		8218-4 J		
71/12	L Q J	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-201584	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成4年(1992)7月28日	(72) 発明者	野末 明義 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	津崎 通正 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	山河清志郎 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 複合誘電体および回路用基板

(57) 【要約】

【目的】 高い誘電率と低い誘電損失を兼ね備え、誘電特性に対する耐湿性が良く、耐熱性や寸法安定性など諸物性が良好であって、樹脂と無機誘電体粒子の界面接着強度が十分である複合誘電体を提供する。

【構成】 樹脂中に無機誘電体粒子を分散してなる複合誘電体において、前記樹脂として、ポリフェニレンオキサイドと架橋性ポリマおよび／または架橋性モノマを含むポリフェニレンオキサイド系組成物からなるものが用いられており、前記無機誘電体粒子として、アミノ系シランカップリング剤および／またはアクリル系シランカップリング剤で表面処理した粒子が用いられていることを特徴とする複合誘電体。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂中に無機誘電体粒子を分散してなる複合誘電体において、前記樹脂として、ポリフェニレンオキサイドと架橋性ポリマおよび／または架橋性モノマを含むポリフェニレンオキサイド系組成物からなるものが用いられており、前記無機誘電体粒子として、アミノ系シランカップリング剤および／またはアクリル系シランカップリング剤で表面処理した粒子が用いられていることを特徴とする複合誘電体。

【請求項2】 シランカップリング剤による表面処理が、無機誘電体粒子の総処理面積を最小被覆面積で除すことで求まるカップリング剤量の1/10～3倍の量でなされている請求項1記載の複合誘電体。

【請求項3】 ポリフェニレンオキサイド系組成物が、ポリフェニレンオキサイドと架橋性ポリマおよび／または架橋性モノマの合計量に対して、ポリフェニレンオキサイド7重量%以上、架橋性ポリマおよび／または架橋性モノマ93重量%未満の配合である請求項1または2記載の複合誘電体。

【請求項4】 架橋性ポリマが、1・2ポリブタジエン、1・4ポリブタジエン、スチレンブタジエンコポリマ、変性1・2ポリブタジエン、ゴム類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1から3までのいずれかに記載の複合誘電体。

【請求項5】 架橋性モノマが、エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミンアクリレート類、アルキドアクリレート類、シリコンアクリレート類、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、スチレン、パラメチルスチレンおよび多官能エポキシ類からなる群の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1から4までのいずれかに記載の複合誘電体。

【請求項6】 請求項1から5までのいずれかに記載の複合誘電体を用いてなる回路用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、複合誘電体およびプリント配線板等に使われる回路用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、誘電体、例えば電子回路素子のひとつであるフィルムコンデンサ用の誘電体として、樹脂製の誘電体を用いられている。中でも、高周波域での誘電損失（ $\tan \delta$ ）が少ない樹脂としてポリフェニレンオキサイド（以下、適宜「PPO」と言う）は、昨今の高周波化の要求に適したものと注目される。このPPOはフィルムコンデンサの他に衛星放送等に使われる高周波プリント回路用の絶縁基板（回路用基板）にも適

している。

【0003】 一方、電子回路素子の小型化等のために、誘電率をさらに増大することが望まれている。しかしながら、PPOは誘電率が余り高くない。それで、誘電率を高くするために、樹脂中に無機誘電体粒子を分散させる複合化技術が提案されている（特公昭49-25159号公報、特公昭54-18754号公報など）。この複合化で得られた誘電体は、大面積化の容易性、優れた後加工（切断、孔開、接着等）性など樹脂製の誘電体のもつ利点が維持されている。

【0004】 しかしながら、無機誘電体粒子分散の複合誘電体では、誘電特性に対する耐湿性が十分でない。樹脂と無機誘電体粒子の界面への吸湿で誘電率や誘電損失が変動（上昇）するのである。それだけでなく、樹脂と無機誘電体粒子の界面接着強度が十分でない。熱や力学的ストレスを受けた際に変形や破壊が起こり易いのである。

【0005】 さらに、PPOは誘電損失特性は良好であるが、耐熱性や寸法安定性（熱膨張特性）等の諸物性が今ひとつ十分でない。複合誘電体の用途によっては、耐熱性等の諸物性を十分に確保する必要がある。高周波域で用いる回路用基板では、基板の寸法精度も重要であり、十分な寸法安定性（低熱膨張係数）を確保する必要がある。従来のPPOは熱膨張係数が大きく寸法安定性が良くない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、上記事情に鑑み、高い誘電率と低い誘電損失を兼ね備え、誘電特性に対する耐湿性が良く、耐熱性や寸法安定性など諸物性が良好であって、樹脂と無機誘電体粒子の界面接着強度が十分である複合誘電体および回路用基板を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、この発明にかかる複合誘電体および回路用基板では、樹脂中に無機誘電体粒子を分散してなり、前記樹脂として、ポリフェニレンオキサイドと架橋性ポリマおよび／または架橋性モノマを含むポリフェニレンオキサイド系組成物からなるものを用い、前記無機誘電体粒子として、アミノ系シランカップリング剤および／またはアクリル系シランカップリング剤で表面処理した粒子を用いるようにしている。

【0008】 無機誘電体粒子としては、 $\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ 粒子や TiO_2 粒子、 BaTiO_3 粒子、 SrTiO_3 粒子、 CaTiO_3 粒子などが挙げられる。通常、平均粒径0.1～5 μm 程度のものが使われる。この発明におけるアミノ系シランカップリング剤やアクリル系シランカップリング剤による表面処理は、普通、無機誘電体粒子の総処理面積を最小被覆面積で除すことで求まるカップリング剤量の1/10～

3

3 倍の量でなされていることが好ましい。無機誘電体粒子の総処理面積は、無機誘電体粒子の平均比表面積 (m^2/g) \times 処理対象の無機誘電体粒子の総重量 (g) である。一方、最小被覆面積 (m^2/g) は、カップリング剤の分子が最小間隙で並んで粒子表面を覆うとすると、 1g のカップリング剤で覆える総面積であり、カップリング剤の種類によって異なるが、普通、 $250 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。

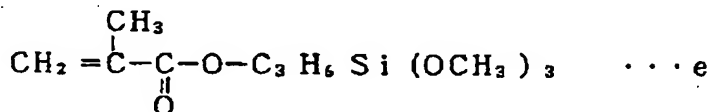
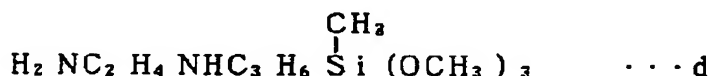
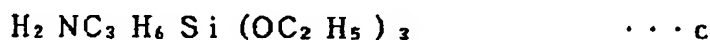
【0009】具体的な算出例について述べる。平均比表面積が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ の無機誘電体粒子 300g を最小被覆面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ のカップリング剤で処理する場合、 $1.5 \times 300\text{m}^2$ (総処理面積) $\div 300\text{m}^2/\text{g}$ (最小被覆面積) $= 1.5\text{g}$ となる。そして、この量の $1/10 \sim 3$ 倍の量であるから、 $0.15 \sim 4.5\text{g}$ *

* の範囲の量で処理することになる。カップリング剤の量が余り少ないと処理効果が薄く、余り多いと非吸湿時に既に誘電損失が大きくなる傾向がみられる。

【0010】アクリル系シランカップリング剤とアミノ系シランカップリング剤はそれぞれ単独で用いて処理するようにしてもよいし、併用するようにして処理するようにしてもよい。アミノ系シランカップリング剤としては、下記の式 a、式 b、式 c、式 d で表されるものが例示され、アクリル系シランカップリング剤としては、下記の式 e で表されるものが例示されるが、アクリル基あるいはアミノ基を有するものであれば側鎖の数、種類、アルコキシ基の種類については特に限定されない。

【0011】

【化1】

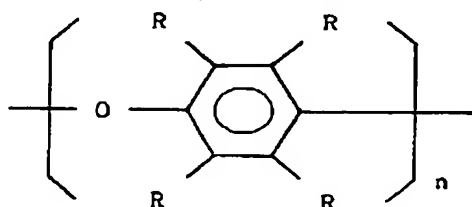


【0012】この発明におけるカップリング剤の無機誘電体粒子への処理方法としては、PPO系組成物 (樹脂組成物) に混入する前に予め粒子表面にコーティングする乾式法、あるいは、PPO系組成物に無機誘電体粒子およびカップリング剤を同時に添加する方法、さらには、混合段階以降のプロセスでの反応により結果的に無機誘電体粒子にコーティングが出来るインターブレンド法などが挙げられる。例えば、ミキサーに無機誘電体粒子を入れトリクレン等に溶かしたカップリング剤を滴下するようにする。

【0013】この発明に用いられるPPOは、例えば、つぎの一般式 (1) で表される。

【0014】

【化2】



【0015】〔ここに、Rは、水素または炭素数1~3の炭化水素基を表し、各Rは、同じであってもよく、異なってもよい。〕で表されるものであり、その一例としては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド) が挙げられる。このようなPPOは、たとえば、USP4059568号明細書に開示されている方法で合成することができる。特に限定するものではないが、たとえば、重量平均分子量 (M_w) が50,000、分子量分布 $M_w/M_n=4.2$ (M_n は数平均分子量) のポリマが好ましく使用される。

【0016】架橋性ポリマとしては、特にこれらに限定される訳ではないが、たとえば、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、スチレンブタジエンコポリマ、変性1,2-ポリブタジエン (マレイン変性、アクリル変性、エポキシ変性)、ゴム類などが挙げられ、それぞれ、単独でまたは2つ以上併せて用いられる。ポリマ状態は、エラストマーでもラバーでもよいが、製膜性を向上させるということからは特に高分子量のラバー状がよい。

【0017】PPO系樹脂組成物の製膜性を良くするという点からは、ポリスチレンをこの発明の目的達成を妨

げない範囲で用いるようにすることが好ましい。なお、ポリスチレンは、高分子量のものが製膜性を向上させるということから望ましい。架橋性モノマとしては、例えば、①エステルアクリレート類、エポキシアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エーテルアクリレート類、メラミンアクリレート類、アルキドアクリレート類、シリコンアクリレート類等のアクリル酸類、②トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート等の多官能モノマ、③ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、スチレン、パラメチルスチレン等の単官能モノマ、④多官能エポキシ類などが挙げられ、それぞれ、単独であるいは2つ以上併せて用いられるが、特にこれらに限定される訳ではない。

【0018】架橋性モノマとしては、トリアリルシアヌレートおよび/またはトリアリルイソシアヌレートを用いるのが、PPOとの相溶性が良く、製膜性、架橋性、耐熱性および誘電特性の面で好ましいのでよい。このほか、PPO系樹脂組成物には、普通、開始剤が添加される。開始剤としては、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2・5-ジメチル-2・5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3、2・5-ジメチル-2・5-ジ- (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、 α ・ α' -ビス (tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル) ベンゼン [1・4 (または1・3)-ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼンともいう] 等の過酸化物、日本油脂 (株) のビスクミルなどがあげられ、それぞれ、単独でまたは2つ以上併せて用いられるが、これらに限定されない。

【0019】以上の原材料の配合割合は、特に限定されないが、PPOと架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマ、ならびに必要に応じて加えられる開始剤の合計量に対して、PPOが7重量%以上、架橋性ポリマおよび/または架橋性モノマが93重量%未満、開始剤が0・1~5重量%とするのが好ましい。この範囲を外れるとPPO系樹脂組成物の成膜性が悪くなり、下記のようにしてシートを得ることが難しくなる恐れがある。より好ましくは、前記合計量に対して、PPOが7重量%以上、架橋性ポリマが93重量%未満、架橋性モノマが70重量%以下、開始剤が0・1~5重量%以下であり、さらに好ましくは、PPOが10重量%以上、架橋性ポリマが20重量%以下、架橋性モノマが60重量%以下、開始剤が0・5~3重量%の範囲である。

【0020】上記配合による原料は、通常、溶剤 (溶媒) に溶かして混合 (溶液混合) される。溶剤に溶かす場合、PPO系樹脂組成物の樹脂固形分量が、溶剤に対して10~30重量%の範囲にあるのが好ましい。混合後、溶剤を除去することにより、PPO系樹脂組成物

リクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、四塩化炭素などがあり、特にトリクロロエチレンが好ましく、これらをそれぞれ単独でまたは2つ以上混合して用いることができるが、これらに限定されない。なお、混合は他の方法によってもよい。

【0021】回路用基板を作製するにあたっては、通常、機械的強度や寸法安定性をよくするために補強材が用いられる。補強材としては、クロス状補強材、マット状補強材、ファイバー状補強材などが挙げられる。補強材には無機材料のものも有機材料のものもあり、ガラス材、アルミナやジルコニア等のセラミック材、ポリエチレンやポリアミド等の有機材からなるクロス、マット、ファイバーなどが挙げられる。クロスやマットは、通常、厚み15 μ m~1・5mm程度、繊維径0・5~20 μ m程度のものを使う。ファイバーは、通常、長さ20~300 μ m程度、繊維径2~50 μ m程度のものを使う。

【0022】この発明の複合誘電体においては、マトリックス用樹脂とカップリング剤で処理された無機誘電体粒子の配合割合は、通常、樹脂25~95vol% (体積%)、カップリング剤で処理された無機誘電体粒子5~75vol%であり、補強材を併用する場合は補強材70vol%以下の範囲とする。この発明の複合誘電体は、例えば、下記のようにして製造する。

【0023】例えば、上記のような原料を溶剤に溶かして混合することによりPPO系樹脂組成物を得、これに無機誘電体粒子を添加分散させてから、適宜のものに流延または塗布するなどして薄層にしたのち風乾および/または熱風による乾燥などで溶剤を除去し固化物を得る。このキャスト法によれば、コストがかかるカレンダー法によらず、しかも、低温で固化物を製造できる。通常、このようなキャスト法では、固化物はシート (フィルム) となるが、固化物はシートに限定されない。なお、固化物は、硬化物も含めることにする。なお、無機誘電体粒子に対するカップリング剤による処理は、前述したとおりの方法で行うようにすることは言うまでもない。

【0024】前記キャスト法についてさらに詳しく述べれば、PPO系樹脂組成物またはその原材料を溶剤に溶かし無機誘電体粒子を添加混合したスラリーを、鏡面処理した鉄板またはキャスト用キャリアフィルムなどの上に、例えば、5~700 (好ましくは、5~500) μ mの厚みに流延 (または塗布) し、十分に乾燥させて溶剤を除去することによりシートを得るというものである。なお、ここでシートとは、フィルム、膜、テープなどと言われているものを含み、厚み方向に直交する面の広がり長さについては特に限定はなく、厚みについても用途などに応じて種々設定することが可能

である。上記キャスト用キャリアフィルムとしては、特に限定するわけではないが、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」）フィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルムなど上記溶剤に不溶のものが好ましく、かつ、離型処理されているものが好ましい。キャスト用キャリアフィルムに流延（または塗布）されたPPO樹脂組成物溶液は、風乾および/または熱風による乾燥などで溶剤を除去される。乾燥時の設定温度は、その上限が溶剤の沸点よりも低いか、または、キャスト用キャリアフィルムの耐熱温度よりも低いこと（キャスト用キャリアフィルム上で乾燥を行う場合）が好ましく、その下限が乾燥時間や処理性などによって決められ、例えば、トリクロロエチレンを溶剤とし、PETフィルムをキャスト用キャリアフィルムとして用いる場合には、室温から80℃までの範囲が好ましく、この範囲内で温度を高くすれば乾燥時間の短縮が可能となる。

【0025】なお、無機誘電体粉末を添加分散させてから、必要に応じて（回路用基板の場合など）ガラスクロスなどの補強材に含浸させ、その後、風乾および/または熱風による乾燥などで溶剤を除去しプリプレグを得ることもある。このカップリング剤で処理した無機誘電体粒子を分散したPPO系樹脂組成物からなるシートおよび/またはカップリング剤で処理した無機誘電体粒子を分散したPPO系樹脂組成物を含浸したプリプレグがあれば、取扱性がよくて、所望の厚みの積層板を作製し易くなる。また、この時、無機誘電体粒子が未分散のPPO系樹脂組成物からなるシートおよび/または無機誘電体粒子が未分散のPPO系樹脂組成物を含浸したプリプレグをも併用するようにしてもよい。

【0026】プリプレグは、どのような方法で作っても良い。プリプレグに作製する場合には、樹脂を溶融させなくてもよいので、比較的低温でより容易に行える。この発明にかかる回路用基板（積層板を含む。両面とも金属箔なし、片面または両面金属箔張り）は、例えば、以下のようにして作製されるが、これに限定されない。用いる材料が上記のように作製されたキャストシートであれば、配合されている開始剤の分解温度よりも低く、用いた溶剤の沸点よりも高い温度で十分に乾燥させて、残留溶剤をなくしておく。このシートおよび/またはプリプレグを所定の設計厚みとなるように所定枚組み合わせ、必要に応じて両面または片面に金属箔も組み合わせ、加熱圧縮する等して樹脂を溶融させて、シート同士、シートとプリプレグ、プリプレグ同士、シートと金属箔、プリプレグと金属箔を互いに接着させて積層体を得る。この融着により強固な接着が得られるが、このときの加熱でラジカル開始剤による架橋反応が行われれば、いっそう強固な接着が得られるようになる。架橋反応は紫外線照射などにより行われてもよ

い。熱架橋、光架橋が行われなときには、放射線照射による架橋を行えばよい。また、熱架橋、光架橋が行われたあとに放射線照射による架橋を行ってもよい。したがって、シート同士、プリプレグ同士、シートとプリプレグ、シートと金属箔、プリプレグと金属箔との間で耐熱性の優れた接着が実現できるのである。

【0027】ここで、シートとプリプレグの組み合わせであるが、特に限定しないが、上下対称の組み合わせとすることが、成形後や二次加工（エッチング等）後のそのり防止という点から好ましい。なお、金属箔との接着界面にシートがくるように組み合わせる方が接着力向上という点で好ましい。金属箔とシートの接着はシートの熱融着性を利用できるので、積層圧縮温度はシートのガラス転移点温度以上で、大体160～300℃ぐらいの範囲が好ましい。PPO系樹脂組成物の硬化物では、硬化前に若干樹脂が流れるので、金属に対して良好な融着性を示す。ただし、接着剤を併用しても構わない。

【0028】金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が用いられる。圧縮は、シート同士、シートとプリプレグ、プリプレグ同士、金属箔とシートおよび金属箔とプリプレグの接合、積層板の厚み調整のために行うので、圧縮条件は必要に応じて選択される。加熱により架橋を行う場合、架橋反応は、使用する開始剤の反応温度等に依存するので、開始剤の種類に応じて加熱温度を選ぶとよい。加熱時間も開始剤等の種類に応じて選ぶとよい。たとえば、温度150～300℃、圧力30kg/cm²、時間10～60分間程度である。あらかじめ、シートおよび/またはプリプレグを所定枚加熱積層成形しておき、これの片面あるいは両面に金属箔を重ね合わせて、再び加熱圧縮するようであっても良い。回路用基板の厚みは、通常、0.1～2mm程度である。

【0029】なお、このようにして作製されたPPO系樹脂組成物の固化物（例えば、シート）は、ラジカル開始剤を用いた熱架橋、光架橋、放射線を利用した架橋などを行うことによって、さらに、引張り強さ、衝撃強さ、破裂強さ、耐熱性などを高めることができる。このようにして得た複合誘電体および回路用基板は、誘電損失が小さいというPPOの特性が損なわれず、誘電特性等の高周波特性および耐熱性等の諸物性が優れたものとなり、しかも、寸法安定性も優れたものとなるのである。そして、回路用基板の製造操作も、前記のように簡単である。

【0030】この発明の範囲は、上記例示の化合物や数値範囲あるいは処理方法に限られるものではない。その用途もコンデンサや回路用基板に限らない。

【0031】

【作用】この発明の複合誘電体および回路用基板の場合、PPO系の樹脂中に無機誘電体粉末を分散させてなるため、高い誘電率と低い誘電損失の誘電特性となっている。加えて、無機誘電体粒子の表面がアミノ系シラン

カップリング剤やアクリル系シランカップリング剤で処理されているため、誘電特性に対する耐湿性が向上して吸湿に伴う変動（ドリフト）が少なくなっている。アミノ系シランカップリング剤やアクリル系シランカップリング剤の表面処理で樹脂と無機誘電体粒子の界面接着強度が高くなり、外部因子（熱、力学的ストレスなど）による変形・破損が起こり難い。プレッシャーカードテスト（134℃、3気圧、8時間）等な過酷な試験にかけても、試験前後での誘電率や誘電損失の変化は僅かである。エポキシ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤、チタン系シランカップリング剤などのアクリル系、アミノ系以外のものでは、吸湿に伴う誘電特性のドリフトを十分に抑えることが出来ない。

【0032】それに、樹脂がPPO単独でなくて架橋性ポリマや架橋性モノマを含むため、耐熱性や寸法安定性などの諸物性や誘電特性が改善されており、回路用基板にも非常に適したものになっている。回路用基板の場合、アミノ系シランカップリング剤やアクリル系シランカップリング剤で表面処理した無機誘電体粒子を用いると、層間接着強度が高くなる。この層間接着強度向上効果は、アクリル系シランカップリング剤による処理、もしくは、アクリル系シランカップリング剤とアミノ系シランカップリング剤を混合して行った処理のときに特に顕著である。

* 【0033】

【実施例】以下、実施例および比較例の説明を行う。

—実施例1～5—

無機誘電体粒子として、平均粒径1μm、平均比表面積1.5m²/gのBa_{0.88}La_{0.12}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃粒子をアクリル系シランカップリング剤（信越化学：KBM503）で乾式処理した。この処理は、最小被覆面積（314m²/g）相当量で行った。そして、処理粒子3.2vol%、表1に示す原料配合のPPO樹脂組成物64.8vol%となるように秤量するとともに、PPOに対し重量で4倍のトリクレンを添加し、PPOを完全に溶解させてワニスを得た。このワニスをよくかく拌してから、平織ガラスクロス（厚み：100μm、繊維径：7μm、繊維密度：25mm当たり縦60本、横58本）に含浸させ、50℃で乾燥させた。得られたワニス含浸ガラスクロスにおけるPPO樹脂と無機誘電体粒子の混合物とガラスクロスとの割合は、PPOと無機誘電体粒子の混合物：78wt%（76vol%）、ガラスクロス：22wt%（24vol%）である。このようにして得られたワニス含浸ガラスクロス4枚を重ねて、上下に銅箔（厚み17μm）を配して、温度180℃、圧力30kg/cm²、60分間の成形条件で加圧成形し、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0034】

【表1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
PPO	50	110	40	110	110
架橋性 ポリマ	SBS 50	SBS 80	SBS 120	P-TAIC 90	—
架橋性 モノマ	TAIC 100	TAIC 10	TAIC 40	—	TAIC 90
開始剤	A 4	A 4	A 4	A 4	A 4
表面処理済 の無機誘電 体粉末	600	600	600	600	600
溶剤（トリ クレン）	800	800	800	800	800

【0035】表1において、SBSはスチレンブタジエンコポリマを、TAICはトリアリルイソシアヌレート、p-TAICはTAICのポリマを、そしてAは2・5-ジメチル-2・5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3をそれぞれあらわす。この2・5-ジメチル-2・5-ジ-（tert-ブチルパーオキシ）ヘキ

シン-3は日本油脂（株）のパーヘキシン25Bを用いた。

【0036】—実施例6—

カップリング剤としてアミノ系シランカップリング剤（信越化学：KBM573：最小被覆面積 307m²/g）を用いた他は、実施例1と同様にして両面銅箔張り

11

プリント回路用基板を得た。

－実施例7－

カップリング剤としてアクリル系シランカップリング剤（信越化学：KBM503）とアミノ系シランカップリング剤（信越化学：KBM573）を併用した他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0037】－実施例8－

アクリル系シランカップリング剤（信越化学：KBM503）の使用量を1/10とした他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

－実施例9－

カップリング剤としてアクリル系シランカップリング剤（信越化学：KBM503）の使用量を3倍とした他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0038】－実施例10－

無機誘電体粒子として平均粒径1 μ m、平均比表面積2.0m²/gのTiO₂粒子を用い、カップリング剤で処理した無機誘電体粒子42vol%、PPO樹脂組成物58vol%とした他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。なお、得られたワニス含浸ガラスクロスにおけるPPO樹脂と無機誘電体粒子の混合物とガラスクロスとの割合は、PPOと無機誘電体粒子の混合物：78wt%（78vol%）、ガラスクロス：22wt%（22vol%）であった。

【0039】－比較例1－

12

樹脂がPPO単独であり、温度250℃、圧力30 kg/cm²、10分間の成形条件で加圧成形するようにした他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

－比較例2－

無機誘電体粒子をカップリング剤で処理しなかった他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0040】－比較例3－

カップリング剤として、エポキシ系シランカップリング剤（信越化学：KBM403、最小被覆面積330m²/g）を用いた他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

－比較例4－

カップリング剤として、チタン系シランカップリング剤（味の素：TTS）を用いた他は、実施例1と同様にして両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0041】実施例と比較例のプリント回路用基板について、インピーダンスアナライザーを用いて、1MHzにおける比誘電率（ ϵ_r ）と誘電損失（ $\tan \delta$ ）、層間接着強度、はんだ耐熱性について測定を行った。さらに、プレッシャークックカードテスト（134℃、3気圧、8時間）にかけた後、1MHzにおける比誘電率（ ϵ_r ）と誘電損失（ $\tan \delta$ ）をインピーダンスアナライザーを用いて測定した。結果を表2に記す。

【0042】

【表2】

	誘電特性 (1MHz)				物性 層間接着 強度 kg/cm	性はんだ 耐熱性 秒/250℃
	PTC前 ϵ_r	$\tan \delta$ (%)	PTC後 ϵ_r	$\tan \delta$ (%)		
実施例1	12.5	0.34	12.8	0.67	1.2	60以上
実施例2	12.5	0.34	12.9	0.67	1.2	60以上
実施例3	12.4	0.34	12.8	0.68	1.1	60以上
実施例4	12.8	0.35	13.1	0.67	1.2	60以上
実施例5	12.7	0.37	13.0	0.68	1.2	60以上
実施例6	12.6	0.35	13.0	0.72	1.5	60以上
実施例7	12.6	0.34	12.8	0.70	1.5	60以上
実施例8	12.5	0.33	12.7	0.67	1.2	60以上
実施例9	12.6	0.36	12.9	0.73	1.4	60以上
実施例10	10.4	0.25	10.6	0.38	1.3	60以上
比較例1	12.8	0.34	13.1	0.67	1.2	20
比較例2	12.5	0.33	14.0	5.91	0.4	60以上
比較例3	12.5	0.50	13.0	1.48	0.5	60以上
比較例4	12.5	0.32	13.4	1.27	0.5	60以上

【0043】表2にみるように、実施例のプリント回路用基板は、作成直後も、テスト後も、高い誘電率と低い誘電損失であり、テスト前後の誘電率および誘電損失の変化も僅かである。樹脂が架橋性ポリマや架橋性モノマを含まずPPO単独の場合、実施例1と比較例1のハンダ耐熱性データの比較から、耐熱性などの諸物性が十分でないことが分かる。

【0044】無機誘電体粒子がシランカップリング剤で処理されていない場合、実施例1と比較例2のデータの比較から、層間接着強度が低く、誘電特性のドリフトが顕著であることが分かる。シランカップリング剤がアクリル系シランカップリング剤やアミノ系シランカップリング剤でない場合、実施例1と比較例3、4のデータの比較から、誘電特性のドリフトが十分に抑えられないこ

とが分かる。

【0045】

【発明の効果】この発明の複合誘電体および回路用基板の場合、PPO系の樹脂中に無機誘電体粉末を分散させてなるため、誘電率が高く誘電損失が低いという誘電特性となっており、加えて、無機誘電体粒子の表面が適切なカップリング剤で処理されているために誘電特性の吸湿に伴う変動が少なく、しかも、樹脂と無機誘電体粒子の界面接着強度が高いために外部因子（熱、力学的ストレスなど）による変形・破損が起こり難く、回路用基板では層間接着強度が高くなり、その上、樹脂としてPPOと共に架橋性ポリマや架橋性モノマを含む組成物を用いているために耐熱性や寸法安定性などの諸物性も改善されており、非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C08L 71/12

H05K 1/03

識別記号

LQP

片内整理番号

9167-4J

C 7011-4E

FI

技術表示箇所